Дәріс 3.

Адсорбция теориялары: Ленгмюр, BET, Дубинин–Радушкевич изотермалары.

Дәрістің жоспары:

1 Адсорбция изотермаларының жіктелуі

2 Ленгмюр теориясы

3 BET теориясы және меншікті бетті анықтау

4 Дубинин–Радушкевич теңдеуі

Адсорбция изотермасы адсорбциялық жүйенің басты сипаттамасы. Изотерма формасына қарап адсорбент құрылымы мен адсорбция механизмі туралы қорытынды жасалады. Изотермаларды сипаттау үшін көптеген теңдеулер ұсынылған. Олардың ішінде ең кең қолданылатындары — Ленгмюр, BET және Дубинин–Радушкевич теңдеулері.

1 Адсорбция изотермаларының жіктелуі

IUPAC жіктемесі (2015) бойынша газ адсорбциясының изотермалары алты негізгі түрге бөлінеді (I–VI), олардың кейбіреулері қосымша түрлерге ажыратылады. I түрлі изотерма микрокеуекті материалдарға тән: қысым аз болғанда адсорбция күрт өсіп, содан кейін қанығу жазықтығына шығады. II түрлі изотерма кеуексіз немесе макрокеуекті денелерде бір қабаттан көп қабатқа біртіндеп өтуді көрсетеді. IV түрлі изотерма мезокеуекті материалдарға тән және капиллярлық конденсация салдарынан гистерезис тұзағын береді. III және V түрлері адсорбат пен адсорбент арасындағы әрекеттесу әлсіз болғанда байқалады, ал VI түрі біркелкі бетте сатылы адсорбцияны көрсетеді.

2 Ленгмюр теориясы

Ленгмюр (1916–1918) мономолекулалық адсорбция теориясын жасады. Оның негізгі жорамалдары: (1) адсорбция белгілі бір орталықтарда жүреді және тек бір қабатпен шектеледі; (2) барлық орталықтар энергетикалық жағынан бірдей; (3) адсорбцияланған молекулалар бір-бірімен әрекеттеспейді; (4) тепе-теңдікте адсорбция мен десорбция жылдамдықтары тең (динамикалық тепе-теңдік).

Егер θ — толтырылған орталықтардың үлесі болса, адсорбция жылдамдығы бос орталықтар үлесі (1 − θ) мен қысымға пропорционал, ал десорбция жылдамдығы θ-ға пропорционал. Тепе-теңдік шартынан:

$$k_a\, p\, (1 - \theta) = k_d\, \theta \qquad (1)$$

Мұндағы ka және kd — адсорбция және десорбция жылдамдығының тұрақтылары. K = ka/kd деп белгілеп, Ленгмюр теңдеуін аламыз:

$$\theta = a / a_m = K\,p / (1 + K\,p) \qquad (2)$$

Мұндағы a — адсорбция мөлшері, am — бір қабатты толық толтыратын адсорбция мөлшері, K — адсорбциялық тепе-теңдік тұрақтысы. Төмен қысымда (Kp ≪ 1) a ≈ am K p, яғни Генри заңы орындалады, ал жоғары қысымда (Kp ≫ 1) a → am, яғни қанығу байқалады. Тәжірибелік нәтижелерді өңдеу үшін сызықтық түрі қолданылады:

$$p / a = 1 / (a_m K) + p / a_m \qquad (3)$$

p/a мен p координатасында түзу сызық алынады: көлбеуі 1/am, ал ордината өсін кесетін кесіндісі 1/(am K). Ерітіндіден адсорбциялағанда қысымның орнына тепе-теңдік концентрация Ce қойылады: q = qm K Ce / (1 + K Ce). Қосымша K-ның температураға тәуелділігі K = K0 exp(q/RT) түрінде беріледі, мұндағы q — адсорбция жылуы. Молекула диссоциацияланып адсорбцияланғанда (мысалы, H2 металда) теңдеу мына түрде жазылады:

$$\theta = (K\,p)^{1/2} / [\,1 + (K\,p)^{1/2}\,] \qquad (4)$$

Ленгмюр теңдеуі қарапайым әрі кең таралған, бірақ нақты беттер энергетикалық біртекті емес және адсорбцияланған молекулалар бір-бірімен әрекеттеседі. Бұл кемшіліктерді жою үшін Фрейндлих (a = k p^{1/n}), Темкин және басқа теңдеулер қолданылады.

3 BET теориясы және меншікті бетті анықтау

Брунауэр, Эммет және Теллер (1938) Ленгмюр теориясын көпқабатты адсорбцияға кеңейтті. Олардың моделінде бірінші қабат адсорбция жылуы E1 арқылы, ал одан жоғары қабаттардың әрқайсысы газдың сұйылу жылуы EL арқылы сипатталады, әр қабат келесі қабатқа орталық бола алады. Осы жорамалдармен BET теңдеуі шығады:

$$a / a_m = C\,x / [\,(1 - x)(1 + (C - 1)\,x)\,], \quad x = p / p_0 \qquad (5)$$

Мұндағы x — салыстырмалы қысым (p0 — адсорбат буының қанығу қысымы), C — BET тұрақтысы. Ол жуық шамамен C ≈ exp[(E1 − EL)/RT] түрінде байланысты. C үлкен болса, адсорбент пен адсорбат арасындағы әрекеттесу күшті, изотерма I типке жақындайды. Теңдеудің сызықтық түрі:

$$x / [\,a\,(1 - x)\,] = 1 / (a_m\,C) + [\,(C - 1) / (a_m\,C)\,] \cdot x \qquad (6)$$

x / [a(1 − x)] мен x координатасында түзу сызық құрылады. Көлбеуін s, кесіндісін i деп белгілесек, онда:

$$a_m = 1 / (s + i), \qquad C = 1 + s / i \qquad (7)$$

Меншікті бет (BET беті) бір қабаттағы молекулалар санынан және бір молекуланың алатын ауданынан анықталады:

$$S_{BET} = a_m \cdot N_A \cdot \sigma_m \qquad (8)$$

Мұндағы am моль/г өлшенген, NA — Авогадро саны, σm — адсорбат молекуласының көлденең қимасы. 77 К температурадағы азот үшін σm = 0,162 нм² деп алады. Мысалы, am = 2,5 ммоль/г болса, S = 2,5·10⁻³ · 6,022·10²³ · 0,162·10⁻¹⁸ ≈ 244 м²/г.

BET теңдеуі әдетте p/p0 ≈ 0,05–0,30 аралығында жақсы орындалады. Микрокеуекті материалдарда IUPAC ұсынымы бойынша сызықтық аймақты таңдағанда a(1 − x) шамасы x өскенде өсуі және C тұрақтысы оң болуы керек. Микрокеуекті материалдарда есептелген BET беті нақты геометриялық бетті емес, «көрінетін» (эквивалентті) бетті береді.

4 Дубинин–Радушкевич теңдеуі

Микрокеуекті адсорбенттерде (әсіресе белсендірілген көмірде) адсорбция қабат-қабаттап емес, кеуек көлемін толтыру түрінде жүреді. Дубинин теориясы Поляни потенциалдық теориясына негізделген: адсорбция потенциалы A — адсорбатты газ күйінен сұйық күйге беттің әсерінен ауыстыруға жұмсалатын жұмыс:

$$A = R\,T\,\ln(p_0 / p) \qquad (9)$$

Дубинин–Радушкевич (1947) теңдеуі толтырылған кеуек көлемін W адсорбция потенциалымен байланыстырады:

$$W = W_0 \cdot \exp\left[-\left(A / (\beta E_0)\right)^2\right] \qquad (10)$$

Мұндағы W — қысым p кезінде адсорбцияланған сұйық адсорбат көлемі (W = a · Vm, Vm — сұйықтың мольдік көлемі), W0 — микрокеуектердің жалпы көлемі, E0 — стандартты буға сәйкес сипаттамалық энергия, β — адсорбаттың аффинділік коэффициенті (стандарт бензол үшін β = 1). Сызықтық түрі:

$$\ln W = \ln W_0 - \left(R\,T / (\beta E_0)\right)^2 \cdot \ln^2(p_0 / p) \qquad (11)$$

ln W мен ln²(p0/p) координатасында түзу сызық алынады: ордината өсін кесетін кесінді ln W0-ге, көлбеуі −(RT/βE0)²-қа тең. Осыдан W0 және E0 табылады. Кеуек енін Стокли мен Балерини ұсынған эмпирикалық қатынаспен бағалауға болады (E0 шамамен 20–42 кДж/моль үшін):

$$L = 10{,}8 / (E_0 - 11{,}4) \qquad (12)$$

Мұндағы L — кеуек ені (нм), E0 — кДж/моль. Мысалы, E0 = 20 кДж/моль болса, L = 10,8 / (20 − 11,4) ≈ 1,26 нм. Дубинин–Астахов теңдеуінде дәреже көрсеткіші n еркін параметр болып табылады: W = W0 exp[−(A/E)ⁿ], ол әртүрлі кеуек құрылымына сәйкес келеді.

Теңдеудің шектеулері бар: ол төмен қысымда Генри заңына көшпейді және мезокеуектер мен көпқабатты адсорбцияны сипаттамайды. Сондықтан ДР теңдеуі микрокеуекті көмір материалдарының кеуек көлемін бағалауда қолданылады.

Кесте 3.1 – Адсорбция моделдерінің салыстырмалы сипаттамасы

Модель	Негізгі жорамал	Қолдану аймағы	Нәтиже
Ленгмюр	Бір қабат, біртекті орталықтар, өзара әрекет жоқ	I типті изотерма, хемосорбция, ерітіндіден адсорбция	am, K
BET	Көп қабат, бірінші қабат жылуы E1, келесілері сұйылу жылуына тең	II және IV типті изотерма, p/p0 ≈ 0,05–0,30	am, C, меншікті бет
Дубинин–Радушкевич	Микрокеуектердің көлемін толтыру, Поляни потенциалы	Микрокеуекті адсорбенттер, аз қысым	W0, E0, кеуек ені

Модельді таңдау жүйенің табиғатына байланысты: бір қабатты хемосорбция және ерітіндіден адсорбция үшін Ленгмюр, кеуексіз және мезокеуекті денелердің беті үшін BET, микрокеуекті көмірлердің кеуек көлемі үшін Дубинин–Радушкевич қолданылады.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. Ленгмюр теориясының негізгі жорамалдарын атаңыз.
2. Ленгмюр теңдеуінің сызықтық түрі қалай жазылады және одан қандай параметрлер табылады?
3. BET теориясының Ленгмюр теориясынан айырмашылығы неде?
4. Меншікті бет BET әдісімен қалай есептеледі?
5. Дубинин–Радушкевич теңдеуі қандай адсорбенттер үшін қолданылады?
6. IUPAC бойынша изотерма түрлері қандай?

Әдебиеттер:

1. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // Journal of the American Chemical Society, 1918, Vol. 40, P. 1361–1403.

2. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // Journal of the American Chemical Society, 1938, Vol. 60, P. 309–319.

3. Дубинин М.М., Радушкевич Л.В. Уравнение характеристической кривой активных углей // Доклады АН СССР, 1947, Т. 55, С. 331–333.

4. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd ed. London: Academic Press, 1982.

5. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. Adsorption by Powders and Porous Solids. 2nd ed. Oxford: Academic Press, 2014.

6. Thommes M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry, 2015, Vol. 87, P. 1051–1069.